

⑤Int.C1. ⑥日本分類  
008 g 26 C 1  
25 H 72  
25 H 71  
26 D 792

日本国特許庁  
⑦特許公報

⑧特許出願公告  
昭46-3389  
⑨公告 昭和46年(1971)1月27日  
発明の数 1  
(全7頁)

⑩メルカブタン末端停止ポリエーテルの製造法  
⑪特 願 昭41-19540  
⑫出 願 昭41(1966).3月28日  
優先権主張 ⑬1965年3月29日 ⑭アメリカ  
カ国⑮443699  
⑮発明者 レスター・モーリス  
アメリカ合衆国カリフォルニア州  
エンシノ・コッター・プレイス  
16934  
同 ロン・エドウイン・トムプソン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州  
カノガ・パーク・グレンチャム・ア  
ヴェニュー20611  
同 アーヴィング・フィリップ・シーグ  
マン  
アメリカ合衆国カリフォルニア州  
エンシノ・クリムス・プレイス  
4554  
⑯出願人 ブロダクト・リサーチ・エンド・  
ケミカル・コーポレーション  
アメリカ合衆国カリフォルニア州  
バーバンク市エムバイヤ・アヴェ  
ニュー2919  
代理人 助理士 安達世販 外1名

## 発明の詳細な説明

本発明はメルカブタン末端停止液体重合体、およびその製造法およびそれより作つた固体エラストマーに関する。更に詳細には本発明はポリアルキレンオキサイドを含有する多価アルコールより誘導されたメルカブタン末端停止液体ポリエーテルに関する。

大気雰囲気中で固体のゴム状エラストマーに加硫または硬化する能力を有する有機液体材料は広い範囲の用途、特に酸素、オゾン、有機溶媒、油などおよび熱に対する抵抗性が要求される密封剤、保護被覆および接着剤の形成に価値を有すること

が判つている。経済的考慮は二つの型、即ちメルカブタン末端停止ポリサルファイトおよびポリウレタンにかかる有機材料の使用を限定している。しかしながらメルカブタン末端停止液体ポリサルファイトの製造は高価な装置および高価な処理工程を含んでいる。代表的な合成においては、ポリクロロエーテルと四硫化ソーダの混合物を水中に乳化して固体分散液を形成し、これを次いで選択したメルカブタンを導入することによつて開重合して平衡混合物を形成せしめる。生成物は次いで洗浄して乾燥する。得られる収率は非常に低く、一般には加えた成分の約50%台である。

ポリウレタンの使用は付随的欠点、即ちブライマーの必要およびポリウレタンが水の存在下にプローラーする傾向を同様に受ける。

本発明は新規な液体重合体および安価な処理工程を用いた超越した変換効率で非常に高収率を生ずる液体重合体の新規な製造法を提供する。生成物の着色は異常な程度なく、かつメルカブタン臭がない。本発明の液体重合体から作つた新規な硬化したエラストマーはすぐれた接着性と、すぐれた耐水、耐候および耐熱性と、他の性質、例えは熱軟化、圧縮セツトおよび炭化水素に対する抵抗を示す。

本発明はまた新規な反応性中間体化合物およびその製造法を提供し、この中間体は反応性基を含有する化合物と反応する能力を有し、後述する新規な液体ポリエーテルを作る。

従つて本発明の目的はポリアルキレンオキサイドを含有する多価アルコールより誘導されたメルカブタン末端停止液体ポリエーテルを提供することにある。

本発明の他の目的は安価な処理工程と、原価の低い処理工程を用いて高変換効率、高収率でメルカブタン末端停止液体ポリエーテルを製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的はすぐれた着色度と臭気特性を有し、すぐれた耐水、耐候および耐熱性を示す。

{ 2 }

管公 昭 16-3389

3

エラストマーに硬化する能力を有するメルカブタン末端停止叢体ポリエーテルを提供することにある。

本発明の他の目的はメルカブタン末端停止液体ポリエーテルの製造に有用なポリアルキレンオキサイドを含有する多価アルコールから誘導された反応性中間体化合物およびその製造法を提供することにある。

他の目的はメルカプタン末端停止液体ポリエーテルを複化する方法および、それより作つた、すぐれた性質即ちすぐれた接着性および熱抵抗、圧縮セツト、酸素、オゾン、有機溶媒、油および燃料に対する抵抗を有するゴム状エラストマーを複化することにある。

他の目的は反応性変性基を含有する化合物をボリアルキレングリコールより誘導された反応性ハロゲン化中間体化合物と反応することによって作ったメルカプタン- $\alpha$ -烴等止液体ポリエーテルを提供することである。

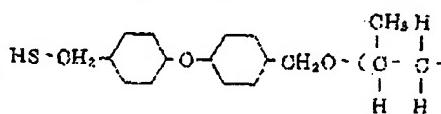
本発明は一般式 B - [A-O-B(SH)<sub>m-1</sub>]<sub>n</sub> 20  
 [式中 B は 2 ~ 4 個の炭素原子数 2 乃至 6 を有する飽和脂肪族炭化水素残基を示し、 A は循環単位約 2 乃至 200 を有し、各単位中に 2 乃至 4 の炭素原子数を有するポリアルキレンオキサイド単位を示し、 B は B(X)<sub>m</sub> (ここに X はハロゲンを 25 示し、 m は 2 乃至 4 の整数を示す) の脱ハロゲン化から生ずるハロゲン置換有機化合物 B(X)<sub>m</sub> 中の有機残基を示し、 O は酸素を示し、 SH はメルカブト基を示し、 n は 2 乃至 4 の整数を示す] 30  
 を有するメルカブタン末端停止液体ポリエーテルを提供する。

本発明の方法は金属または金属水素化物、好ましくはアルカリ金属を分散液の形で一般式 R<sub>n</sub>(A-OH)<sub>m</sub> (式中 R、A および n は前述したとおりである) を有するポリアルキレンオキサイドを含有する多価アルコール好ましくはジオールまたはトリオールと反応せしめて金属アルコキサイドを形成せしめる。次いでこのアルコキサイドを活性ポリハロゲン置換有機化合物と反応せしめて活性ハロゲン誘導体を作る。この有機化合物は約 60℃ (140°F) を越えない温度で 2-4 時間を越えない時間で上記アルコキサイド、例えばポリアルキレンオキサイド含有多価アルコールのカリウム塩と本質的に完全に反応する少なくとも 2 個のハロゲン原子を含有する任意のハロゲン化

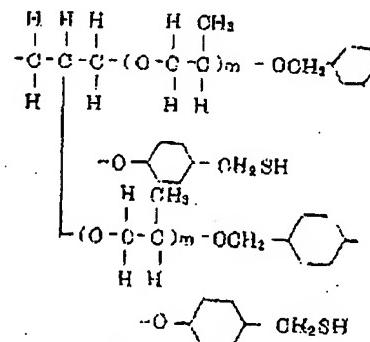
合物でよい。ハロゲン誘導体を次いでチオ尿素または硫化水素ナトリウムと反応せしめ、チオ尿素と反応させたときは得られる硫黄含有ハロゲン塩を好ましくは苛性溶液で加水分解してメルカプタンとする。過剰のアルカリは酸で中和し、生成物はフィルターブレスをおろして熱脱過するのが好ましい。

所望によって何れの化合物も過剰に使用しうるが各反応成分は理論量で使用する。

本発明を以下に示す実施例における好ましい実施様の製造例と関連して説明するが、これに限定するものではない。式



obj



〔式中 $m$ は3.4に等しい(そして約2乃至5.0の範囲であることができる)〕を有するメルカブタシ末端停止ポリエーテルは次の方法で作られる。

実施例 1 の A ナトリウムアルコキサイドの製造  
ターフエニル(1・4-ジフェニルベンゼン、  
5 モンサント、ケミカル・コムニー製、HB-10  
7 15ダラを121℃(250°F)に加熱し、2.75  
9 のアルミニウムオクトエート中で攪拌し、高速  
溶解機上でナトリウム金属3.82ダラを加えてナト  
リウム分散液を作つた。別の瓶およびジャケット  
付容器に分子量5667のグリセリンとポリブロ  
ピレンゲリコールとの反応生成物(ユニオン・カ  
ーバイド・アンド・カーボン製ニアックス・トリ  
オール、LHT 28)1889ダラおよび前記ナト  
リウム分散液72ダラを仕込んだ。ナトリウムが溶  
解するまで約2時間攪拌した。温度は約60~80

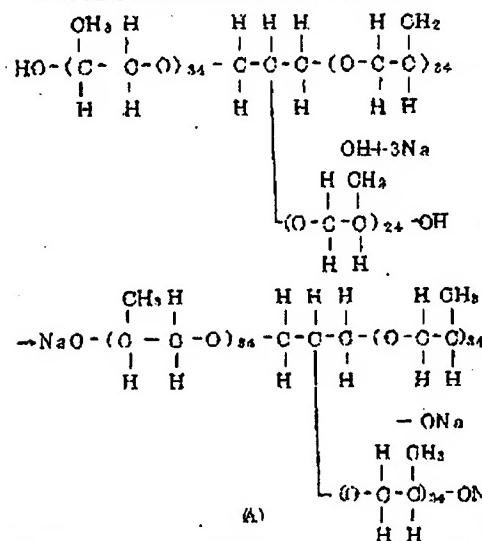
(3)

特公 昭46-3389

5

6 6°C (140~150°F)以上にならぬよう注意深く調節した。

この反応を式示すと次のとおりである。

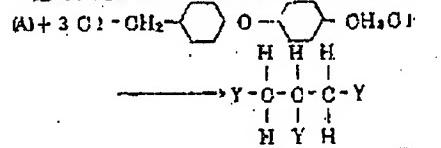


実施例 1 の B アルコキセイドのハロゲン誘導体の製造

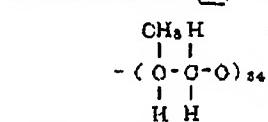
実施例 1 の A で作つたナトリウムアルコキサイド-(クロロメチル)-ジフェニルオキサイド(ダウ・ケミカル・コムペニー製, CMDPO)

25) 240タを加えた。発熱反応であるから 60°C (140°F)を越えぬよう保つた。アルコキセイドとハロゲン化合物の反応は約 2 時間で完了した。製造された反応性ハロゲン中間体化合物は以下に示すメルカプタン末端停止ポリエーテルの製造に使用した。

上記反応を式示すと次のとおりである。



式中 Y は  $\text{Cl-CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$



を表わすものとする。

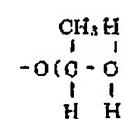
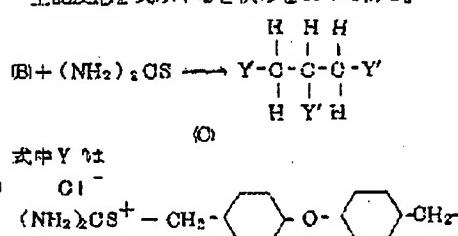
実施例 1 の C サオワロニウムクロライド塩の製造

実施例 1 の B で作つたナトリウムアルコキサイ

6

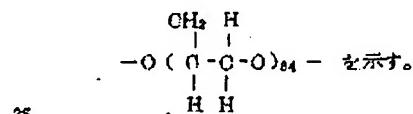
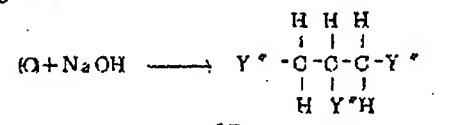
ドのハロゲン化誘導体にチオ尿素結晶 87タを加えた。全体を 93°C (200°F)で 6 時間加熱した。

上記反応を式示すと次のとおりである。



実施例 1 の D メルカプタン末端停止ポリエーテルの製造

実施例 1 の D で作つたチオウロニウム塩を 93°C (200°F)で更に 2 時間加熱し、40タの水に溶解した荷性ソーダ 40タで加水分解した。過剰の荷性ソーダを淡 HCl で中和した。生成物はフィルタープレスをとおして濃縮した。理論トリメルカプタンの 95% 変換率で 93% の収率を得た。



実施例 2

実施例 1 の B で作つたナトリウムアルコキサイドのハロゲン化誘導体に 90タのアミルアルコールおよび 64タの水に溶解した 64タの硫化水素ナトリウムを加えた。かくして得た混合物を 6 時間 66°C (150°F)で加熱した。過剰の硫化水素ナトリウムを淡塩酸で中和し、生成物を数回熱湯で洗浄し、アルコールを留去した。赤外分析およびメルカプタンの滴定でメルカプタンへの変換率 85% が観察された。この生成物はアルカリ

(4)

特公 昭46-3389

7

8

性二酸化鉛と混合したとき非常に急速に硬化した。

ポリプロピロビレングリコールの外に、異なる分子量のジオールのみならずトリオールおよび他のポリオールもアルカリ金属アルゴキサイドの製造に使用でき好結果が得られる。二级アルコールは約56℃(約150°F)以上の温度で使用できないことが判つたことから一级アルコールが好ましいのであるが、一级アルコールの外に二级アルコールも使用しうる。またある場合には脂肪性モノグリセライドおよび低級アルコールのモノ脂肪性エステルも使用できる。好ましい原料はポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリブチレングリコールである。

特定の反応性度を要求するときはアルゴキサイド塩はカリウムまたはリチウムから作ることができる。他の金属、例えばアルミニウムのみならず金属水素化物もポリアルキレンオキサイドグリコールと反応させるため使用できる。

好適なポリハロゲン置換有機化合物はポリアルキレンオキサイドグリコールのカリウム塩でその反応性度を試験することにより測定できる。本質的に完全な反応は約60℃(140°F)またはそれ以下で、24時間またはそれ以下で行なうべきである。他の適当なポリハロ有機化合物の例にはジプロモエチレン、プロモクロロエチレンおよびジプロモメタン、トリクロロエチレン；1・1・2・トリクロロエタン；1・1・1・トリクロロエタン；1・2・3・トリクロロプロパンおよび1・2・3・トリクロロブロバンがある。ハロゲンの活性度が等しくないポリハロゲン化合物の組み合わせは特に望ましい。

アルゴキサイドのハロゲン誘導体は、反応性活性剤例えば硫酸含有化合物を含有する化合物と容易に結合する高純度反応性の中間体を作り、非常に望ましい性質を有する直鎖化合物を作る。

チオ尿素および置換チオ尿素の外に、使用しうる他の硫黄化合物の例には硫化水素ナトリウムがある。

チオ尿素を用いたときの加水分解は任意の適当なアルカリまたは酸化化合物で達成しうる。加水分解および中和が完了すると、生成物はフィルタープレスをとおして熱液過する。複数の代わりにもし所望ならば熱水または冷水を加え、全可塑性細生物を溶解し、材料を遠心分離できる。もし所望ならば処理を容易にするため可塑剤または溶媒の

少量添加もできる。

本発明のメルカプタン末端停止ポリエーテルはゴム状エラストマーに硬化でき、分子量は約1000乃至約15000またはそれ以上に変える。例えば上述した如きポリプロピレングリコールとジ-(クロロメチル)-ジフェニルオキサイドとから作つた好ましい高分子は、分子量約7500を有する。ポリエーテルの粘度は約50センチポアズ乃至約10000センチポアズで変化しうる。

この液体ポリエーテルは皮革、布および木材の合板にあたつて、可塑性硬化剤とともに使用しうる。これらはゴム状エラストマーの特性を有する材料に適化しうる。ポリエーテルは充填材、補強剤および変性樹脂およびプラスチックと混合でき、密封剤、カスティング混合物、被覆および接着剤として使用できる。例えばそれらは航空機の加工化にあたり金属間の密封剤として、空気およびガスダスト中の密封剤として、ガソリン受器および容器中の保護ライニングとして接着剤として、および多くの他の有用な用途に使用できる。

硬化した組成物の物理的および化学的性質を変化させて、それに充填材料、糊料、補強剤、樹脂、可塑剤等を加えることにより付与すべき特別の用途および付与方法に最も適した生成物を作ることができる。これらはローラーミル、またはペイントミルの如き適当なミル上で液体高分子中に混和でき、硬化剤はその任意の適当な方法で混入しうる。

メルカプタン末端停止ポリエーテルは広い範囲の硬化剤で硬化でき、異なる型の硬化剤とともに使用できる。それらは酸化剤例えば二酸化鉛または過酸化銀の如き硬化剤を充填材、補強剤等と前もつて別に混合した基材高分子に加え、それと硬化剤を完全に混合して使用直前に硬化を開始させる系で利用しうる。あるいは基材高分子組成物を無水条件下に硬化剤と予備混合し、次いで使用直前に水または有機溶媒の如き溶液を加え、予備混合組成物と混合することもできる。これについては米国特許第2466963号および第2787608号明細書を参照されたい。

本発明のポリエーテルは、米国特許第3225017号明細書に従つて搅拌することなく完全に硬化しうる安定な吸湿性液体組成物の一部に最も有利に使用できる。

一部として用いるにあたつては、湿分の存在に

よつて活性化される重合体のための潜在硬化剤を重合体内に完全に分散させる。同様に周囲より湿分を吸引もしくは吸引し、硬化剤によつて重合体の硬化を速めるようになした水溶性潮解促進剤を重合体内に完全に分散させる。重合体は湿分を除去するためために乾燥してもよく、あるいは好ましくは潮解促進剤は重合体を乾燥するための乾燥剤としてもよい。あるいは重合体はその中に、重合体を乾燥し、周囲より湿分を吸引および吸引し、湿分の存在下で活性化したとき重合体を硬化し、重合体の硬化を速めるようにした单一乾燥、潮解、潜在硬化および促進剤が完全に分散させることもできる。かかる状況は通常の湿度の大気の如き湿分を含むガスまたは水も含む。

本発明の組成物を適当な場所に単に付着せしめ、次いで湿分のみを含有する周囲雰囲気とその表面を接触させて單に硬化することにより、在來の硬化方法に必要な混合工程および混合装置は省略でき、混合工程から生ずる硬化したエラストマー中の空気泡の形成は除去される。更に、この組成物は單一の適当な容器中に包装でき、それを使用する場所に直接適用できる。適切な場所に付着させた後、組成物の厚いものではさえも別の硬化剤の添添加をすることなく大気と單に接触させることによって硬化しうる。

潮解促進剤は乾燥剤であるのが好ましく、かつ水溶性でなければならぬ。それは重合体100重量部について0.5乃至5.0質量部の量で存在せしめうる。アルカリ性材料、例えばアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物、バーオキサイド、水酸化物および弱酸の塩がかかる有用な性質を有することが判つた。かかる目的に使用しうる化合物の存在の特別の例には酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、酢酸ソーダ、炭酸ソーダ、りん酸ソーダ、モリブデン酸ソーダ、酸化カルシウム、酸化バリウム、過酸化カルシウム、過酸化バリウム、水酸化カルシウムおよび水酸化ストロンチウムがある。更に酸化バリウムは乾燥剤、潮解促進剤として異常に有効であることが判つた。また過酸化ナトリウム、過酸化カルシウムおよび過酸化バリウムの如きアルカリ金属およびアルカリ土類金属過酸化物が單一の乾燥、潮解硬化および促進剤として使用しうる。

使用しうる多くの硬化剤の中にはジエトロベン

ゼンの如き有機酸化剤、過酸化ナトリウム、ビロナトリウムオフエートバーオキサイド、炭酸ソーダバーオキサイドおよび過酸化ソーダの如きアルカリ金属およびアルカリ土類金属バーオキサイドを含む無機酸化物、カルシウムバーオキサイドおよび過酸化バリウムの如きアルカリ土類金属バーオキサイドおよび二酸化マンガンおよび過酸化亜鉛の如き他の金属酸化物および過酸化物がある。

一定の硬化剤は熱軟化または他の性質における

10 材料変化をすることなく177℃(350°F)の如き高温に長時間曝露されるのに耐える能力を有するテオブラストおよび硬化エラストマーの製造において特に非常に有効であることが判つた。かかる硬化剤は重クロム酸および重クロム酸のナトリウム、カリウムおよびアンモニア塩を含めたクロム酸塩、重クロム酸塩およびトリクロム酸塩の如きクロム酸の可溶性の群を含む。溶液にしたときクロムを含有するアニオンを遊離するクロム酸の可溶性塩が本発明において使用できる。かかる

20 塩は好ましくは重クロム酸カリの溶解度と等しいかまたはそれ以上の溶解度即ち20℃で水100ccについて約1.2gの溶解度を有すべきである。

他のクロム酸塩、例えばリザウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウムおよびカルシウムクロム酸塩および重クロム酸塩、塩化クロム酸カリウム、重クロム酸第二鉄、重クロム酸ストロンチウムおよび重鉛、錫、コバルトおよびニッケル重クロム酸塩を含む。有機クロメート、例えば三級ブチルクロメートおよびピクロメートおよびクアニジンクロメートおよびピクロノートも含む。またナトリウム、カリウムおよびストロンチウムトリクロメートの如きトリクロメートを含む。

硬化剤は少なくとも理論量を使用すべきであるが、ポリエーテル100質量部について約3乃至35 20部の範囲であることができる。更に好ましくはポリエーテル100質量部について約3~10部である。硬化剤のみを用いたポリエーテルを使用して生じた硬化組成物はポリエーテル約97質量%という多量を含む。存在せしめたとき塩基の量は重合体100質量部について一般に約2乃至5部であり、水を用いるとときは一般にこの下限である。充填材、顔料、樹脂、可塑剤、硬化剤等を含有する組成物中のポリエーテル含有率は約40~97質量%の範囲であります。

25 充填材、顔料および補強材例えば炭酸ソーダ、

(6)

特公 昭46-3389

11

12

塩化鉄、アルミニウム粉末、二酸化けい素、クレイ、硫化亜鉛、カーボンブラック、レーヨンプロック、二酸化チタン等の量の添加および増加は一般に生成物のショア硬度、強靭性および引張り強度を増大させ、延伸率を低下させる。

金属性、ガラス、樹脂被覆物等に対する硬化組成物の接着力は各種の御脂組成物およびプラスチック樹脂物を、一般に重合体100重量部に対し50部という大量も使用しうるが重合体100重量部について1~20部の比で加えることによつて、他の性質を破壊することなく大きく増大せしめうる。然、水および薬品に対する抵抗性により、本発明の組成物とともに使用するためのこの目的に対してエノールおよびエボキシ樹脂が好ましい樹脂である。

本発明の組成物を使用しうる他の添加剤では可塑剤、例えは塩素化ジフェニールがある。これらの化合物は組成物の流動性を増大し、固体の分散性を改良する。可塑剤も延伸率を改良し、硬化組成物の硬度を低下させる。

## 参考例 1

密 剤 制	電 置 部	重 尾 部
ポリエーテル(1)	—	100
ポリエーテル(2)	100	
炭酸カルシウム	30	50
二酸化チタン	18	25

フルツクフィールド粘度  
(スピンドル速7.2 r.p.m.)

粘性のない時間 (5)

49℃ (120°F)、100%  
相対湿度での24時間硬化

硬化焼 (70.4℃ (158°F) で  
48時間後のレツクス硬度)

60.61アルミニウムに対する接着力

49℃ (120°F) 相対湿度 100%  
で24時間硬化

(5)MIL-S-7502

(6)MIL-S-7502剝離試験

(7)約28のショアA硬度に等しい。

(8)約19のショアA硬度に等しい。

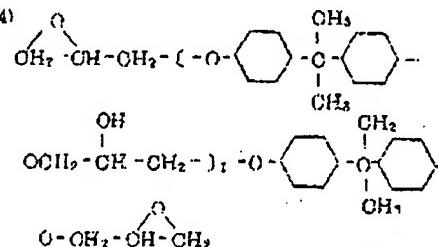
硬化速度は同じ条件の下でポリサルファイトを用いて測られた約72時間の硬化速度と比較した。接着力上異常に陥れ的なポリサルファイト基材配合物を用いて通常得られる硬化における15乃至30の上昇に停かに比較した。

45

メカーポンブランク分散液	0.95	—
アロクロール1254(3)	3.5	3.5
酸化バリウム	5	5
過酸化カルシウム	1.1	1.1
トルエン	5	3
エビコート1001(4)	5	5

(1)実施例1 A~Dの如くして作り、通過したもの。  
(2)実施例1のA~Dの如くして作り、通過する代わりに水洗したもの。

(3)モンサント・ケミカル・コムパニー製の塩素化ジフェニール。



(4) (シエル・ケミカル・コムパニー製エボキシ樹脂のメチルエチルケトン中の80%溶液)。

全成分をペイントミル中で混合し、得られた組成物を標識錠し出しランゲン中で使用するに適した密封カートリッジ中に入れた。時々所望によつてカートリッジの若干を試験パネル中に押し出した材料はゴム状組成物に硬化した。下記結果を得た。

9440 ポアズ 10000 ポアズ

8時間 1.6時間

深さ 3.18 cm 3.18 cm  
(1.25インチ)(7) (5インチ)(8)  
(レツクス 24') (レツクス 15')

レツクス 29 レツクス 20

90.2% 272.1.6%  
(2ポンド) (6ポンド)

接着 低品位接着

## 参考例 2

ポッティング混合物および工業用密封剤  
重 尾 部  
ポリエーテル(実施例1 A~D C 130  
%つた)

(7)

特公 昭46-3389

13

	重量部	
ステアリン酸	0.06	燃料抽出(インテリム・フェデ + 229%)
ステアリン酸鉛	0.07	ラル・スペシャル SS-S-00200A)
過酸化鉄(工業用)	14.80	弹性(インテリム・フェデラル・ 96%)
酸化バリウム	6.00	スペシャル SS-S-00200A)
水	2.00	5 弹性はポリサルファイト配合物で通常得られる
硬化時間(MIL-S-7502)	1.5分	弾性の70%に匹敵した。
ショアA硬度(MIL-R-2065)	1.5	この種の配合における後硬化上昇はポリサルフ
後硬化(70.4°C (158°F), + 8時間後、ショアA硬度)	2.0	アイトに比し非常に小さかつた。
水分吸収 24時間	2%	特許請求の範囲

本配合物の後硬化における上昇はポリサルファイトを用いて得られるものよりも非常に小さかつた。結果はまたポリエーテル配合物の耐水性がポリサルファイトと同じ程度であることを示した。

## 参考例 3

	重量部
ベース	3.52
ポリエーテル(実施例1のA~D で作つた)	5.4
カーボンブラック	5.80
液体コールタール	4.3
水	6.68
促進剤	2.27
醇体コールタール	7.7
カーボンブラック	3
電クロムソーグ	5.4
硫酸	40分
水	3.5
付与寿命(MIL-S-7502)	40
ショアA硬度(MIL-R-3065)	4.0
後硬化(70.4°C (158°F)で + 4時間後ショアA硬度)	接着力(インテリム・フェデラル・ 42.18kg/cm <sup>2</sup> スペシャル SS-S-00200A) (60 psi)

14

重量部	燃料抽出(インテリム・フェデ + 229%)
0.06	ラル・スペシャル SS-S-00200A)

弹性(インテリム・フェデラル・ 96%)  
スペシャル SS-S-00200A)

5 弹性はポリサルファイト配合物で通常得られる  
弾性の70%に匹敵した。  
この種の配合における後硬化上昇はポリサルフ  
アイトに比し非常に小さかつた。  
特許請求の範囲

## 10 一般式

$R(A-OH)_n$

(式中 R は 2 ~ 4 個の炭素原子数 2 乃至 6 を有する飽和脂肪族炭化水素残基を示し、 A は橋渡単位約 2 乃至 20.0 を有し、 各単位中に 2 乃至 4 の炭素原子数を有するポリアルキレンオキサイド単位を示し、 n は 2 乃至 4 の数を示す) を有する多価アルコールを分散液の形でアルカリ金属と反応させた金属アルコキサイドを形成し、 このアルコキサイドを 60°C (140°F) を越えない温度で、 24 時間を超えない時間このアルコキサイドと本質的に完全に反応する能力を有する一般式

## B(X)m

(式中 X はハロゲンを示し、 m は 2 乃至 4 の数を示し、 B は有機残基を示す) を有するポリハロ有機化合物と反応させ、 得られたアルコキサイドのハロゲン誘導体をチオ尿素または硫化水素ナトリウムと反応させ、 チオ尿素を用いた時は反応生成物をアルカリ性化合物で加水分解し過剉のアルカリ度を酸性化合物で中和することを特徴とする一般式

## 30 一般式

$R-(A-O-B(SH)_{m-1})_n$

(式中 R, A, B, m および n は前述した通りである) を有するメルカプタン末端停止ポリエーテルの製造法。